

ко В.А. Физико-химические основы синтеза оксидных катализаторов / В.А. Дзесько, А.П. Карнаухов, Д.В. Тарасова. – Новосибирск: «Наука», 1978. – 384 с. 3. Вассерман И.А. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, 1980. 208 с. 4. Фролов Ю.Г. Коллоидная химия : [Учебник для вузов] / Ю.Г. Фролов. – [3-е изд.]. – М.: Альянс, 2004. – 464 с. 5. Мельников Б.І. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу заліза сульфату (II) при наявності карбаміду / Б.І. Мельников, І.А. Василенко, І.М. Астрелін // Наукові вісті. – 2008. – № 3(59). – С. 130 – 134. 6. Васильков Ю.В. Компьютерные технологии вычислений в математическом моделировании / Ю.В. Васильков, Н.Н. Василькова. – М.: Финансы и статистика, 2004. – 255 с.

*Поступила в редакцию 18.06.09*

УДК 536.2:518.12

**С.А. КУМАНЕВ**, аспирант, **М.П. СУХОЙ**, канд. техн. наук,  
**В.В. БУЛЫЧЕВ**, канд. техн. наук, ГВУЗ «УГХТУ»

## **РАСЧЕТ КИНЕТИКИ ГОРЕНИЯ МЕТАНА С РАССМОТРЕНИЕМ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ**

Розроблена математична модель розрахунку горіння метану на основі детального механізму кінетики, що включає в себе основні реакції горіння палива, реакції утворення азотовмісних сполучень та реакції іоноутворення. Отримані графіки змінення концентрацій основних хімічних сполучень, що приймають участь в процесі горіння, азотовмісних сполучень, а також основних іонів, що утворюються в процесі горіння метану.

The mathematical model of calculation of process of burning of methane on the basis of the detailed mechanism kinetics, burning of fuel including the basic reaction, reactions of formation nitrogen of containing connections and reaction a formation ion is developed. Schedules of change of concentration of the basic chemical compounds participating in process of burning, the cores nitrogen of containing connections and also the ions formed in the course of burning of methane are received

**Введение.** Горение используется человечеством на протяжении более миллиона лет и является одной из древнейших технологий. В настоящее время около 90 % всей энергии, потребляемой нашей цивилизацией (выработка электроэнергии, получение тепла, транспорт и т. д.), обеспечивается именно

процессами горения. Это обстоятельство и определяет важность и актуальность исследования процессов горения.

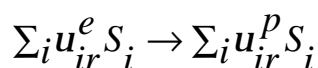
Одним из главных методов изучения процессов горения является детальное рассмотрение механизма горения топлива, причем немаловажную роль играют процессы ионообразования.

Нами разработана математическая модель расчета процесса горения метана, включающая 415 реакций и 72 химических соединения. Механизм включает реакции горения топлива [1], реакции образования азотосодержащих соединений [2] и реакции ионообразования [3].

**Математическая модель.** Химические процессы в пламени моделируются с помощью набора элементарных реакций.

Эти реакции – в отличие от глобальных реакций – характеризуют протекания в газовой фазе на молекулярном уровне. Все реакции считаются обратимыми. Интенсивность всех обратных реакций вычисляется из прямых интенсивностей с помощью термодинамических констант равновесия.

Согласно основной химической реакции, где  $S_i$  – символы соединения,  $v_{ir}^e$  и  $v_{ir}^p$  количество молей реагирующих веществ и продуктов для реакции  $r$  соответственно:



Общая интенсивность получения или поглощения соединения  $r_i$  получается в результате суммирования всех интенсивностей всех реакций включая обратные:

$$r_i = \left( \frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_{chem} = \sum_r (u_{ir}^p - u_{ir}^e) \cdot k_r(T) \prod_j c_j^{u_{jr}^e},$$

где  $C_i$  означает концентрацию вида.

При расчете применяется измененный закон Аррениуса для термозависимых коэффициентов реакции  $k_t$  :

$$k_t(T) = A_r T^{n_r} \exp\left(-\frac{E_{a,r}}{RT}\right)$$

Три параметра  $A_r$ ,  $n_r$ , и энергия активации  $E_{a,r}$  предусматриваются для всех прямых реакций в базе данных программы.

Константы скоростей для обратных реакций  $k_r^{-1}$  вычисляются из термодинамических констант равновесия  $K_{c,r}$ :

$$k_r^{-1}(T) = \frac{1}{K_{c,r}(T)} k_r(T).$$

Эти константы могут быть получены из стандартной молярной свободной энтальпии реакции и стандартного давления в одну атмосферу:

$$K_{c,r}(T) = \left( \frac{p_0}{RT} \right)^{\sum_i \nu_{ir}^p - \nu_{ir}^e} \cdot \exp \left( - \frac{\Delta_r \bar{G}^0(T)}{RT} \right)$$

Энтальпии свободных реакций могут быть вычислены из стандартных значений молярных энтальпий реакции и энтропий:

$$\Delta_r \bar{G}^0(T) = \Delta_r \bar{H}^0(T) - T \Delta_r \bar{S}^0(T).$$

Оказалось удобным не рассматривать при анализе прямые и соответствующие обратные реакции как независимые. Вместо этого, их кинетические величины складываются и рассматриваются как одиночная реакция.

Теплоемкости, энтальпии и энтропии заданы как полиномы четвертого порядка по стандартной формулировке NASA [3]. Эти семь параметров  $a_1$ ,  $a_2$ , ...,  $a_7$  заданы для двух температурных интервалов для лучшего соответствия точным данным. Из этих коэффициентов, теплоемкости, энтальпии и энтропии для всех соединений можно вычислить следующим способом:

$$\frac{c_p}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4;$$

$$\frac{H}{R} = a_1 T + \frac{a_2}{2} T^2 + \frac{a_3}{3} T^3 + \frac{a_4}{4} T^4 + \frac{a_5}{5} T^5 + a_6;$$

$$\frac{S}{R} = a_1 \ln T + a_2 T^2 + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7,$$

где  $R$  – газовая константа.

Основная сложность при расчете кинетики, заключается в том, что некоторые реакции, особенно реакции ионизации, требуют очень маленького шага по времени, иногда достигающего до  $1 \cdot 10^{-19}$  -  $1 \cdot 10^{-21}$  с. Иначе в процессе расчета возникают скачки концентраций и возможно получение отрицательных значений концентраций. Учитывая большое количество элементов и реакций, суммарное время расчета занимает очень значительное время.

Поэтому нами разработана методика динамического изменения шага по времени. Она заключается в том, что шаг по времени не является постоянным, а рассчитывается в зависимости от текущих требований расчета.

Это позволяет ускорить процесс расчета на несколько порядков без изменения точности конечного результата.

**Результаты расчета.** На рис. 1 приведен график изменения основных составляющих процесса горения метана:  $\text{CH}_4$ , воздух,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ .

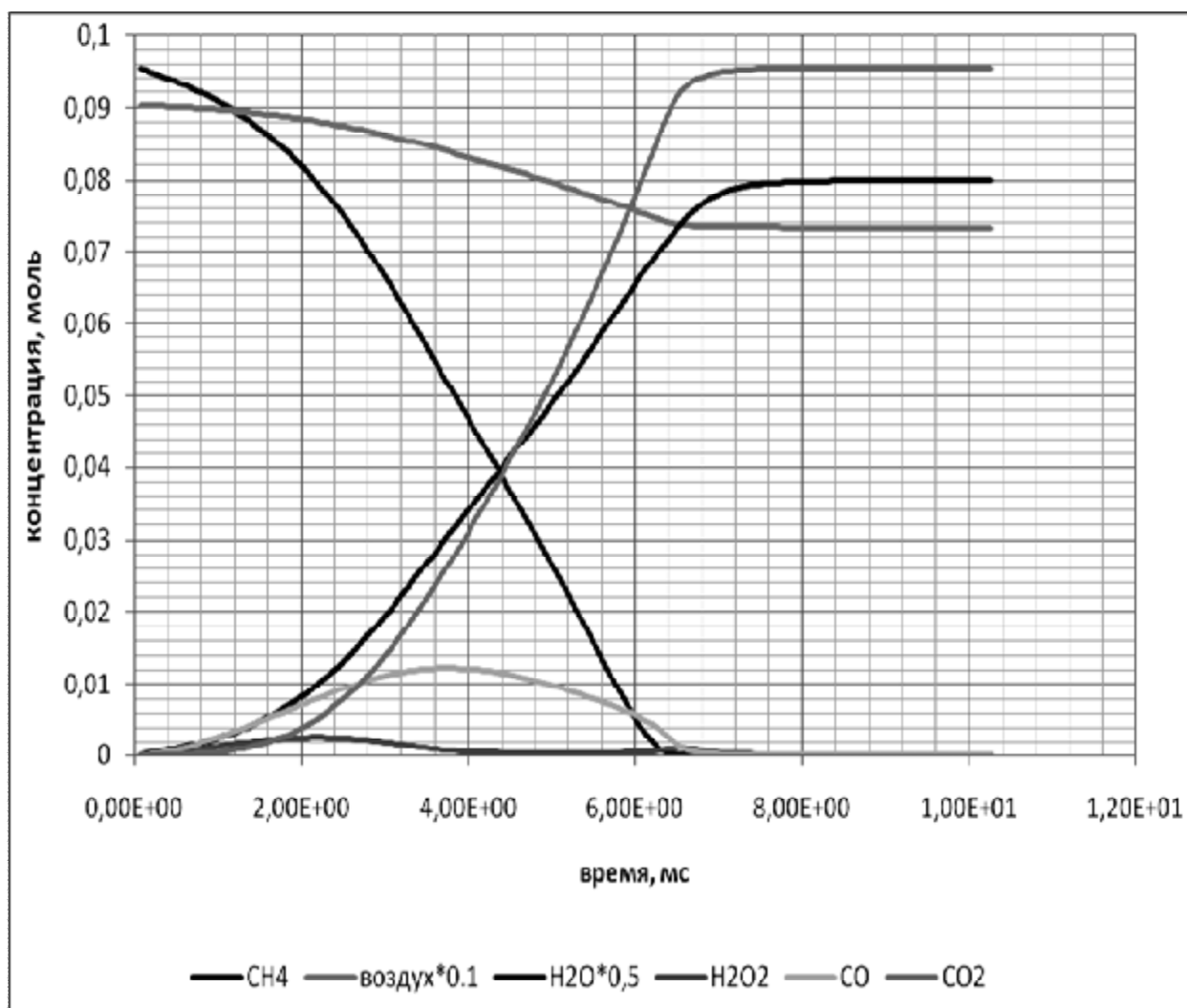


Рис. 1. График изменения концентраций основных элементов при горении метана

На рис. 2. приведен график изменения концентраций азотсодержащих соединений.

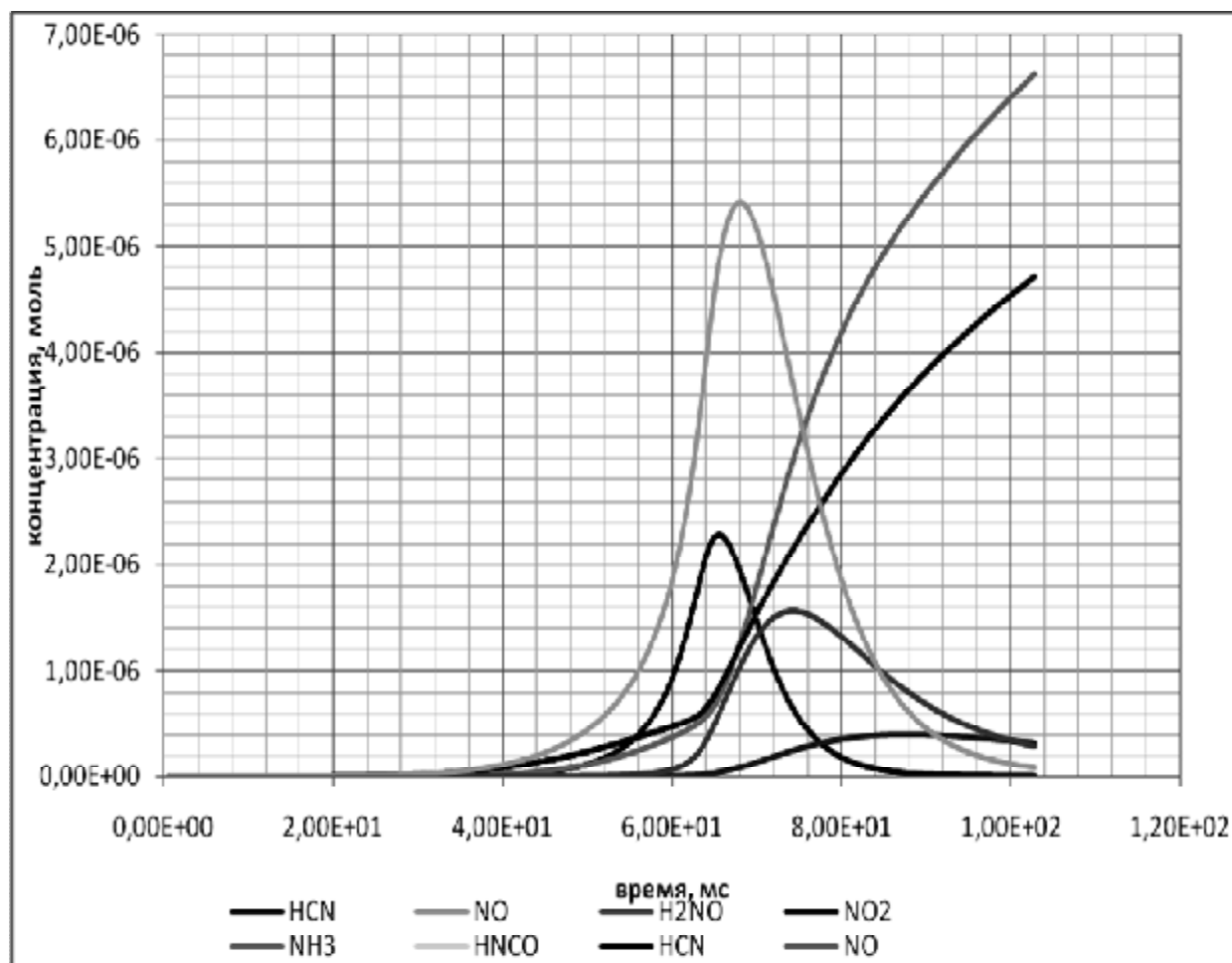


Рис. 2. График изменения концентраций основных азотсодержащих соединений при горении метана.

Как видно из графика, в процессе горения образуются различные азотсодержащие соединения, которые имеют вредное влияние на окружающую среду. Однако, кроме стойких соединений NO и NO<sub>2</sub>, остальные образуются только в процессе интенсивной реакции горения, после чего разлагаются.

На рис. 3 рассматривается изменение концентраций основных ионов и электронов, образующихся в процессе горения метана.

### Выводы.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что ионообразование является важной составляющей процесса горения, и надежным источником информации о качестве протекания горения.

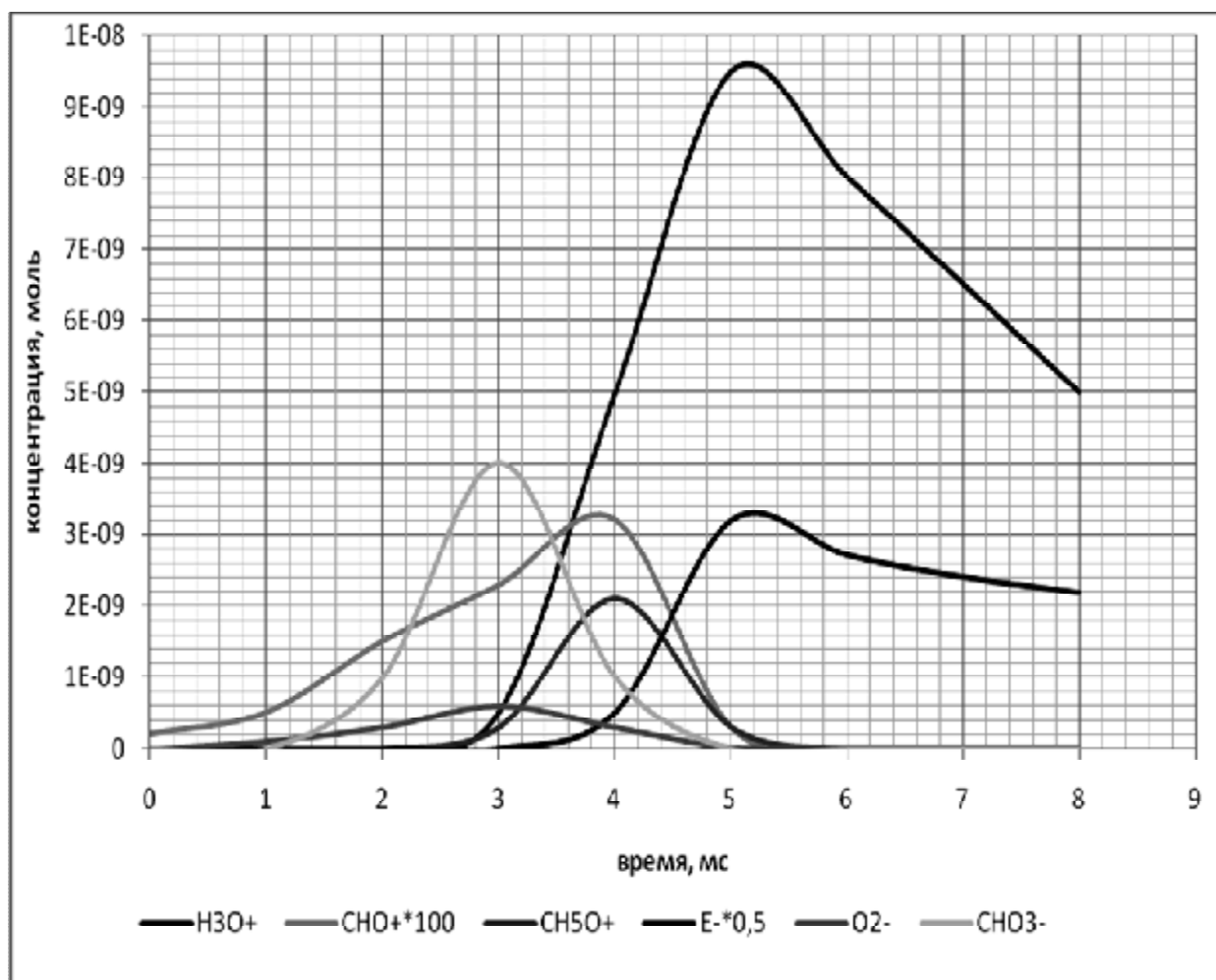


Рис. 3. График изменения концентраций основных ионов при горении метана.

Использование данного подхода находит применение, когда знание концентраций всех химических соединений (молекул, атомов, радикалов и ионов) играет решающее значение: например при изучении проводимости факела или рассмотрении влияния наложения магнитных полей.

**Список литературы:** 1. Варнатц Ю. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Диббл ; пер. с англ. Г. Л. Агафонова ; под ред. П. А. Власова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 352 с. 2. Burcat. 1997 Ideal Thermodynamics Data for Combustion and Air-Pollution Use / Burcat, McBride // Technion Aerospace Report TAE804. – June 1997. – 123 с. 3. Selle S. Transportkoeffizienten ionisierter Spezies in reaktiven Strömungen / S. Selle // PhD thesis Universität Heidelberg. – 2002. – 267 с.

Поступила в редакцию 11.06.09